

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11073990 A

(43) Date of publication of application: 16.03.99

(51) Int. CI
H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: 09228172
(22) Date of filing: 25.08.97

(71) Applicant: BESENHARD JURGEN OTTO
MITSUBISHI KAGAKU KK
(72) Inventor: MARTIN WINTER
BESENHARD JURGEN OTTO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION
SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte solution secondary battery with high energy density, superior in low-temperature characteristics, a long-term stability and a recycling characteristic.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte solution secondary battery is provided with a negative electrode containing graphite at least as a component of a negative electrode material, capable of absorbing and releasing lithium, a positive electrode, a nonaqueous electrolyte

solution consisting of a solute and an organic solvent, and a separator. In this battery, a mixed solvent containing ethylene sulfite and propylene carbonate is used as the organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-73990

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40
4/02		4/02
4/58		4/58

A
C
D

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-228172

(22)出願日 平成9年(1997)8月25日

(71)出願人 597121245

ユルゲン、オットー、ベーゼンハルト
JUERGEN OTTO BESENHARD

オーストリア国グラーツ、ツゼルタールガッセ、62

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 マルチン、ウインター

オーストリア国ザイエルスペルグ、シュタインガッセ、6

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 低温特性、長期安定性、リサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムの吸蔵・放出が可能な負極材として少なくともその一構成成分として黒鉛を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液と、セパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒としてエチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムの吸蔵・放出が可能な負極材として少なくともその一構成成分として黒鉛を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒としてエチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】負極材として、黒鉛単独或いは黒鉛とリチウムの吸蔵・放出することが可能な非黒鉛系炭素、リチウム又はリチウム合金、更には金属酸化物を混合した電極を用いることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】混合溶媒中のエチレンサルファイトが0.05～6.0容量%、プロピレンカーボネートが4.0～9.9.5容量%である、請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】エチレンサルファイトの混合溶媒中の含量が0.1～2.0容量%の範囲で用いることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】リチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛系負極が、X線解析における格子面(002面)のd値が0.335～0.34nmの炭素材料からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項6】リチウムを吸蔵・放出可能な正極が、リチウム遷移金属複合酸化物材料からなることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】溶質が、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄から選ばれる無機リチウム塩、又は、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂(C₂F₅S₂O₄)、LiC(CF₃SO₂)₃から選ばれる有機リチウム塩である、請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項8】非水系電解液中の溶質濃度が、0.5～2.0モル/リットルである請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温特性、長期安定性、リサイクル特性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気製品の軽量化、小型化に伴い、高エネルギー密度を持つリチウム二次電池が注目されるようになり、様々な研究が行なわれている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。このようなりチウム二次電池電解液の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、γ-

ブチロカクトン等のカーボネート類又はエステル類の非水系有機溶媒が用いられてきた(「機能材料」第15巻、4月号、第48頁(1995年刊))。これら中でも、プロピレンカーボネートは高誘電率溶媒であり、リチウム塩系溶質(電解質)を良く溶かし、低温下において高い電気伝導率を示すことから電解液の主溶媒として優れた性能を持つものである。しかしながら、黒鉛系の種々の電極材を単独で、或いは、リチウムを吸蔵・放出可能な他の負極材と混合して負極として使用する場合、プロピレンカーボネートが黒鉛電極表面で激しく分解するために、一般に黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵・放出が不可能であることが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】現在、エチレンカーボネートはこの様な分解が少なく、黒鉛系負極として多用されているが、エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べて、凝固点が36.4℃と高いためにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジメトキシエタン、ジオキソラン等の低粘度溶媒と混合して用いられる。しかし、低温下では、電解液の固化並びに低い導電率が問題とされることも多く、黒鉛系負極材を含む負極においてもプロピレンカーボネートを主溶媒として用いることが期待されている。また、エチレンカーボネート系で混合溶媒として用いられている低粘度溶媒は沸点も低い場合が多いため、一般的に大量に添加した場合に電池内の蒸気圧が高くなり、溶媒の漏洩が安全性の面で不安を残している。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、低温特性、長期安定性、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供するものである。すなわち、本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極材として、少なくともその一構成成分として黒鉛を含む負極及び正極と、溶質及び有機系溶媒とからなる非水系電解液と、セパレータとを備えた非水系電解液二次電池において、前記有機系溶媒としてエチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用することを特徴とするものである。

【0005】

【作用】エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用することにより、黒鉛系電極上にかなりの安定な保護被膜がリチウムの吸蔵に先立って生成し、電解液の分解を最小限に食い止める。

【0006】

【発明の実施の形態】

[I] 構成素材

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムの吸蔵・放出が可能な負極材として少なくともその一構成成分として黒鉛を含む負極と、正極と、両極を分離するセパレ

タと、溶質及びエチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する有機系溶媒とからなる非水系電解液とから基本的に構成されている。

【0007】(1) 正極

材 料

本発明の非水系電解液二次電池を構成する正極材料としては、公知の正極材料を使用することができるが、好適にはリチウマイオン電池で高エネルギー密度の観点から広く研究されているリチウム遷移金属複合酸化物材料を用いることが好ましい。これらの具体例としては、 LiMO_2 (M は Co 、 Ni 、 Fe) 又は LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらの遷移金属元素の混合酸化物、或いは、正極材の安定性を改善するためにその他の遷移金属混合酸化物、更には酸素の一部を他のハロゲン化合物で置換した化合物等も使用可能である。

形 状

上記正極の形状としては、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。

【0008】(2) 負極

材 料

本発明の非水系電解液二次電池を構成する電池を構成する負極材料としては、好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び天然黒鉛或いはこれらの黒鉛に種々の表面処理を施した材料が主として使用されることが好ましいが、これらの黒鉛材料にリチウムを吸収・放出可能な負極材を混合して用いることができる。黒鉛以外のリチウムを吸収・放出可能な負極材としては、難黒鉛性炭素又は低温焼成炭素等の非黒鉛系炭素材、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。

形 状

上記負極の形状としては、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極等の形状で使用が可能である。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用される。これらの中でも、薄膜に加工し易いという点とコストの点から、銅箔を使用することが好ましい。

【0009】(3) セパレータ

本発明の非水系電解液二次電池を構成し、正極と負極を分離するセパレータとしては、公知のセパレータ材料を使用することができる。好適にはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布である。このセパレータには、一般に溶質を混合有機溶媒に溶解させた下記の非水系の電解液を含浸して使用される。

【0010】(4) 非水系電解液

(a) 混合有機溶媒

本発明の非水系電解液二次電池においては、エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合有機溶媒を使用することが重要である。エチレンサルファイトを含有しないプロピレンカーボネートを使用するとプロピレンカーボネートが黒鉛電極表面で激しく分解するため、黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸収・放出が不可能である。

混合量比

10 有機系混合溶媒中の、両溶媒の混合割合は、プロピレンカーボネートが一般に40～99.95容量%、好ましくは50～99.9容量%、特に好ましくは80～99.9容量%であり、エチレンサルファイトが一般に0.05～60容量%、好ましくは0.1～50容量%の範囲、特に好ましくは0.1～20容量%の範囲で用いられる。

【0011】第三の溶媒成分（任意成分）

上記混合溶媒には、前記プロピレンカーボネート及びエチレンサルファイト以外の第三の溶媒成分としてエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等を混合して使用することも可能である。第三の溶媒成分の含量は本発明の趣旨に沿ったものである限り任意であるが、溶媒中、通常50容量%以下、好ましくは30容量%以下、より好ましくは25容量%以下で使用される。これら第三の溶媒成分を用いることにより非水系電解液のセパレータへの含浸が容易となる。

【0012】(b) 電解質（溶質）

上記有機混合溶媒に溶解する溶質としては、公知の溶質を使用することができる。 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩、又は $\text{LiCF}_3\text{S}\text{O}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含弗素有機リチウム塩を用いることが好ましい。これらの溶質は二種以上混合して用いても良い。電解液中の溶質のリチウム塩のモル濃度(M)は、0.5～2.0モル/リットルであることが望ましい。上記範囲未満であったり上記範囲を超過する場合は、電解液の電気伝導率が低く、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0013】[II] 形 状

電池Bの形状は、図1及び図2に示す様な、負極1や正極2をシート状電極或いはペレット状電極としたり、セパレータ3を両極で挟む任意の形状とし、これらを組み

合わせて、更に、電池缶4や蓋5や絶縁体6で密閉したものが使用可能であり、用途に応じて図1に示すような円筒型、角型、図2に示すようなコイン型等の種々の形で使用される。

【0014】

【実施例】以下に示す実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～5及び比較例1

負極活物質として、人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名「SFG44」）95部にポリフロ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状としたものを負極集電体であるステンレス製メッシュ上に均一に塗布し、乾燥した後、100kg/cm²で圧着・真空乾燥して負極とした。電解液につき

* いっては、乾燥アルゴン雰囲気下で、プロピレンカーボネート（以下単に「PC」と略記する。）とエチレンサルファイト（以下単に「ES」と略記する。）とを表1に示す混合比率で混合した混合有機溶媒に、十分に乾燥させたLiClO₄を溶質として用い、1モル/リットル（1M）の割合で溶解して電解液を調製した。この電解液中に上記の黒鉛電極とリチウム金属を対極及び参照極として用い、黒鉛電極へのリチウムの吸蔵・放出挙動を調べた。充放電条件は20mA/mg、カットオフ電圧を0.0/2.0V（vs. Li/Li⁺）とした。また、実施例1～5に加え、プロピレンカーボネート（PC）単独系の実験結果を比較例1として表1に示した。

【0015】

【表1】

表 1

	溶媒組成 PC : ES (v o l / v o l)	初回充放電		3サイクル目充放電	
		放電容量 (mA h g)	不可逆容量 (mA h g)	放電容量 (mA h g)	不可逆容量 (mA h g)
実施例1	99.5 : 0.5	317.3	110.2	324.0	40.1
実施例2	99.0 : 1.0	359.3	99.8	365.9	18.3
実施例3	97.0 : 3.0	332.3	93.1	340.6	18.3
実施例4	95.0 : 5.0	341.7	87.1	351.4	3.7
実施例5	90.0 : 10	327.3	103.5	334.0	26.7
比較例1	100 : 0.0	溶媒の分解激しく測定不可			

【0016】比較例1のプロピレンカーボネート単独溶媒系では、溶媒の分解に伴い、黒鉛電極の集電体からの剥離・離脱が起こり、リチウムの吸蔵が進行しない。一方、実施例1～5のエチレンサルファイトを含む系では極めてスムーズな黒鉛へのリチウムの吸蔵・放出が進行した。

【0017】実施例6及び比較例2

黒鉛として、ティムカル社製、商品名「KS6」を用いた以外は実施例1と同様に炭素電極を作成し、電解液として1Mの濃度のLiClO₄/PC-ES(95:5)を用いてサイクリックボルタメトリーを測定した

（実施例6）。図3及び図4は、電流走査速度0.05mV/secの条件で測定した第1回目（図3）及び第2回目（図4）の電流電圧曲線を示したものである。また、図5には比較例2として、電解液として1Mの濃度のLiClO₄/PCを使用し、同一条件下で測定した第1回目の電流電圧曲線を示した。図3では約1.8V付近に還元電流が観測され、0.2V付近から黒鉛へのリチウムの吸蔵による大きな還元電流が観測された。0Vから0.3Vに観測される酸化電流はリチウムの黒鉛電極からの放出に伴うものである。図4に示すように第2回目のサイクルでは約1.8V付近の還元電流は観測されず黒鉛電極へのリチウムの吸蔵・放出に伴う反応電流のみが観測された。

※ 【0018】一方、プロピレンカーボネート（PC）を単独溶媒とした電解液中では、図5に示されるように、約0.8V付近に電解液の分解に伴う大きな還元電流が観測されるのみで、黒鉛電極へのリチウムの吸蔵・放出に伴う電流は観測されなかった。これらの実験結果では、エチレンサルファイト（ES）が含まれる電解液系では、約1.8Vにおいてエチレンサルファイト（ES）の還元反応によって黒鉛電極上に被膜が生成し、電解液の還元分解が抑制されて黒鉛電極へのリチウムの吸蔵・放出がスムーズに進行していることを示唆している。

【0019】実施例7

負極活物質として、ティムカル社製人造黒鉛粉末（商品名「KS44」）95重量部にポリフロ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である銅箔に塗布した後、真空下で十分に乾燥して黒鉛電極シートを作成した。次いで、この黒鉛電極シートを円形に打ち抜いて電極を作成し、電解液を含浸させたポリエチレンの微孔性フィルムからなるセパレータを介してリチウム金属箔を積層し、コイン型ステンレス製缶に封じ込めて、黒鉛電極へのリチウムの吸蔵・放出試験を実施した。電解液として1Mの濃度のLiPF₆/PC-ES(90:10)を用いて試験したところ、放電容量及び不可逆容量がそれぞれ284mA h/g及び93mA h/gであつ

た。

【0020】実施例8

実施例7のティムカル社製人造黒鉛粉末（商品名「KS 44」）に代えて、難黒鉛系ピッチを900°Cで焼成した20 μmの炭素粉50重量部とティムカル社製人造黒鉛粉末（商品名「KS 44」）50重量部とを混合した炭素電極を使用した以外は、実施例7と同一の条件でコイン型電池を作成した。カットオフ電圧を0.0/2.0V（v.s. Li/Li⁺）として、放電容量及び不可逆容量を測定したところ、それぞれ320mA h/g及び128mA h/gであった。

【0021】実施例9

実施例7の電解液を1Mの濃度のLiPF₆/PC-ES（90:10）から、1Mの濃度のLiPF₆/PC-DES-ES（60:30:10）に代えた以外は同一条件で充放電試験を行なった。ここでDECとはジエチルカーボネートの略称である。その結果、カットオフ電圧を0.0/2.0V（v.s. Li/Li⁺）として放電容量及び不可逆容量は、それぞれ300mA h/g及び108mA h/gであった。

【0022】実施例10及び比較例3

実施例7のリチウム箔の代わりに正極物質としてLiCoO₂ 85重量部にカーボンブラック6重量部、ポリフル化ビニリデン9重量部を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させてスラリー状としたものを、正極集電体である厚さ20 μmのアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させた後、所定の形状に打ち抜いて正極として用いた以外は実施例7と同一条件でコイン型電池を作成した。このコイン型電池を25°Cにおいて、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行なった。初回の充放電サイクルで黒鉛電極基準で放電容量270mA h/gが得られた。

【0023】一方、比較例3として、プロピレンカーボネート単独溶媒を使用した以外は、実施例10と全く同一の条件でコイン型電池を作成し、評価試験を行なった。しかし、充電電流は観測されるものの、リチウムの*

*放出に伴う放電電流は全く観測することができなかつた。

【0024】

【発明の効果】以上の結果から、プロピレンカーボネートを単独溶媒とする電解液系では黒鉛系電極ではリチウムの吸蔵・放出が全く起こらなかったのに対して、サルファイト化合物を含有するプロピレンカーボネート系電解液ではエチレンサルファイトによる被膜の生成・制御が可能となることから、高い効率でリチウムの吸蔵・放出を行なうことが可能となった。すなわち、有機系溶媒としてエチレンサルファイト及びプロピレンカーボネートを含有する電解液を使用することにより、高性能なリチウムイオン電池を提供することが可能であり、プロピレンカーボネート系電解液の特性を生かした低温下での電池特性、更にサイクル特性を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の非水系電解液二次電池における筒状型電池の構造説明図である。

【図2】図2は、本発明の非水系電解液二次電池におけるコイン型電池の一部切り欠き斜視図である。

【図3】図3は、本発明実施例におけるサイクリックボルタメトリー測定による第1回目の電流曲線を表わす。

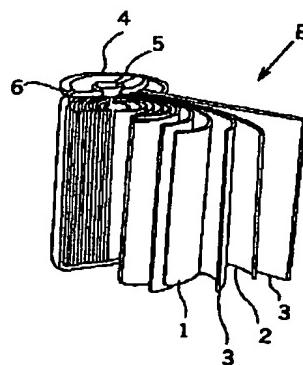
【図4】図4は、本発明実施例におけるサイクリックボルタメトリー測定による第2回目の電流曲線を表わす。

【図5】図5は、比較例2のサイクリックボルタメトリー測定による第1回目の電流曲線を表わす。

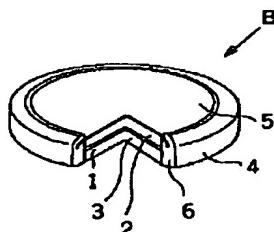
【符号の説明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 負極 |
| 2 | 正極 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 電池缶 |
| 5 | 蓋 |
| 6 | 絶縁体 |
| B | 電池 |

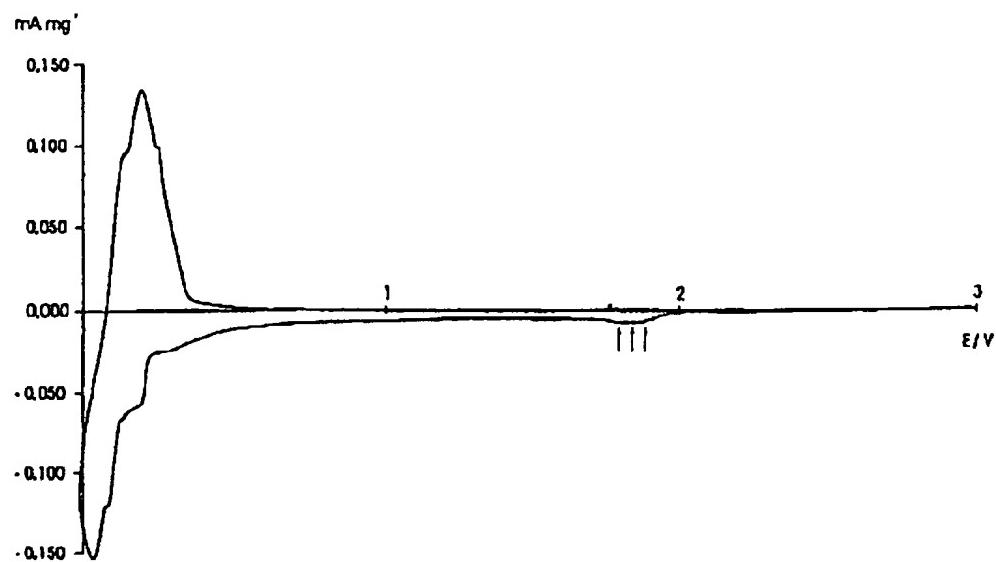
【図1】



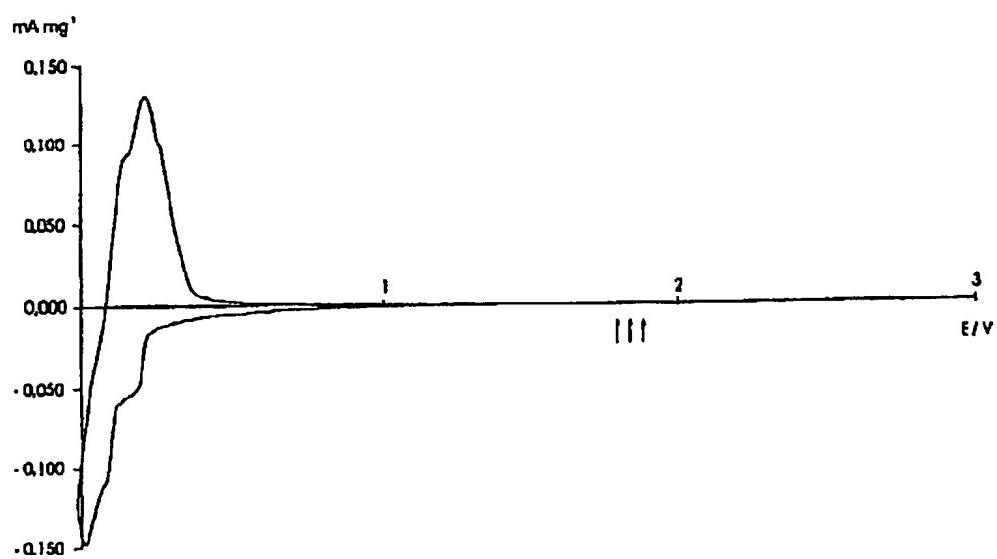
【図2】



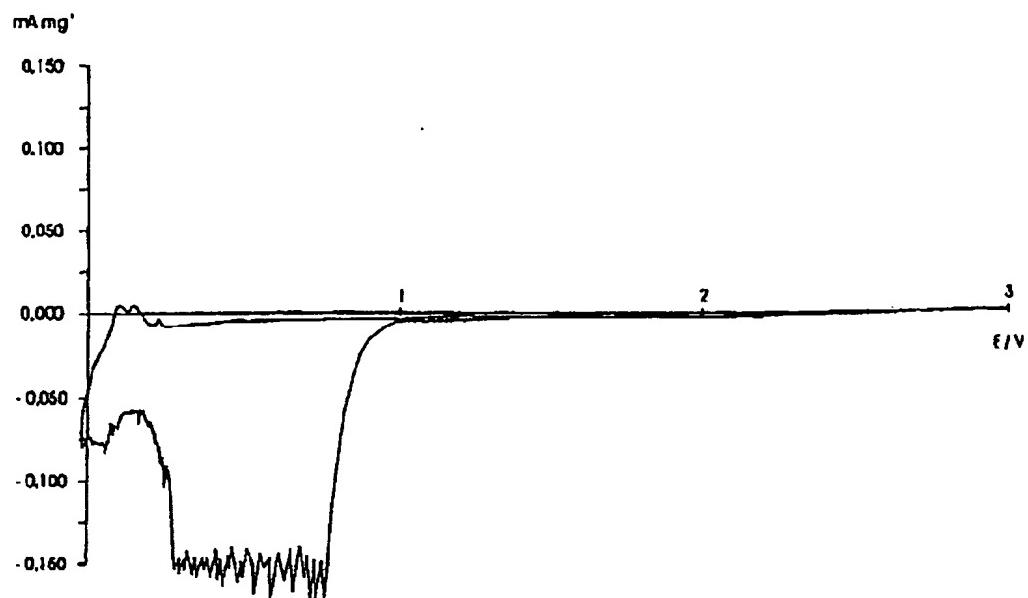
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン、オットー、ベーゼンハルト
オーストリア国グラーツ、ツゼルタールガ
ッセ、62